Ueber die Einwirkung

von

Ammoniak und Natriumæthylat

auf das

Valerolacton.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

vorgelegt von

HERMANN RASCH

aus Hannover.

STRASSBURG

Verlag von Karl J. Trübner

1885.

Die nachstehende Untersuchung wurde im chemischen Laboratorium der Universität Strassburg auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. R. Fittig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer spreche ich für den mir wie bei dieser Arbeit, so bei meinen Studien überhaupt reichlichst ertheilten Rath und Beistand meinen bleibenden und aufrichtigsten Dank aus.

EINLEITUNG.

Wenn man früher der Ansicht war, dass für substituierte Säuren ohne Rücksicht auf die Stellung der eingetretenen Gruppe allgemeine Reactionen aufgestellt werden könnten, so zeigte Fittig im Verein mit seinen Schülern, dass das Verhalten substituierter Säuren wesentlich abhänge von der relativen Stellung des eingetretenen Atoms oder Atomcomplexes zu der Carboxylgruppe. Es erwies sich so, dass namentlich den in γ-Stellung substituierten Säuren die charakteristische Neigung der sogenannten Lactonbildung zukomme. Diese Tendenz der Carboxylgruppe, sich innerhalb des Moleküls zu sättigen, ist so gross, dass die γ-halogensubstituierten Säuren beim Erwärmen mit Wasser in das Lacton übergehen; die γ-Oxysäuren sind, wie schon hieraus hervorgeht, nur in der Kälte existenzfähig und verwandeln sich auch dann namentlich bei Gegenwart kleiner Mengen von Mineralsäuren allmählich in das Lacton.

Es gelang Fittig bald, die gleich anfangs angenommene Constitution der Lactone zu beweisen. Die neue Körperklasse erweckte aber noch ein zwiefaches

Interesse: einmal war bisher von γ-Substitutions-Produkten der Säuren nur das Verhalten der halogenisierten und hydroxylierten Verbindungen bekannt; sodann aber warf sich von selbst die Frage auf, «wie verhält sich der so eigenthümlich gestaltete Lactonring gegen chemische Agentien.» Beide Fragen gehen begreiflicher Weise Hand in Hand. Es musste eben untersucht werden, ob bei Einwirkung bestimmter Reagentien eine Spaltung des Lactonrings in der Weise eintritt, dass die Carboxylgruppe regeneriert wird, oder aber ob das Lacton eine neue, ihm eigenthümliche Reaction zeigt.

Mit den beiden erwähnten Fragen beschäftigten sich eine Reihe von Untersuchungen, die auf Veranlassung des Herrn Professor Fittig unternommen, als Dissertationen publiciert wurden. So wurde das Verhalten gegen Alkalien, kohlensaure Alkalien, Wasser, Halogenwasserstoff u. s. w. dem Studium unterworfen, und damit in dankenswerther Weise das Verhältnis zwischen Lacton und γ-halogen- resp. hydroxyl-substituierten Säuren aufgeklärt.

Ein höchst eigenthümliches Verhalten zeigten die Lactone gegen Ammoniak. Es war Rühlmann, der sich mit dieser Frage beschäftigte, nicht gelungen, analysenreine Körper zu erhalten. Die Reaction wurde daher einer neuen Prüfung unterworfen, deren Ergebnis unten mitgetheilt wird.

Sodann wurde die Einwirkung von Natrium resp. Natriumæthylat auf die Lactone — eine Frage, mit der sich schon Bredt befasste, in der Absicht, zu den Homologen des Lactons zu gelangen — eingehender untersucht. Das Studium dieser Reaction versprach um so lohnender zu werden, als sich die Wirkung der betreffenden Reagentien wie früher beim Bernsteinsäure-

und Essigäther, so neuerdings bei anderen Estern als eine höchst eigenthümliche erwiesen hatte. Wie verhält sich der innerhalb des Moleküls gebildete Ester, das Lacton, gegenüber Natrium und Natriumæthylat, war somit die zweite Frage, deren Beantwortung ich auf Veranlassung des Herrn Professor Fittig unternahm.

DARSTELLUNG DES VALEROLACTONS.

Die bequeme Darstellungsmethode bewog wie Rühlmann, so auch mich, das Valerolacton der Untersuchung zu Grunde zu legen. Dasselbe wurde nach der von Wolff[1] angegebenen und von Rühlmann[2] benutzten Methode aus Lævulinsäure gewonnen. Eine kleine Menge stellte ich nach der von H. Erdmann[3] beim Phenylbutyrolacton zuerst benutzten Reaction aus Allylessigsäure durch Behandeln mit Schwefelsäure dar, um mich so von der Anwendbarkeit dieser Methode in der Fettreihe zu überzeugen. Ich berichte kurz über den Verlauf der betreffenden Reaction.

Valerolacton aus Allylessigsäure durch Behandlung mit Schwefelsäure.

Die Allylessigsäure wurde aus Allylacetessigester gewonnen. Während die Verseifung desselben mit concentrierter wässriger Kalilauge nahezu quantitativ Allylaceton lieferte, gelang es mit alkoholischem Kalihydrat (8 Th. KOH, 8 Th. C_2H_5OH, 3 Th. Allylacetessigester) eine gute Ausbeute an Allylessigsäure zu erhalten. Die An-

[1] Wolff, Annalen 208.
[2] Rühlmann, Dissertation, Strassburg 1883.
[3] H. Erdmann, Dissertation, Strassburg 1883.

gabe Messerschmidt's [1], mit wässriger Kalilauge verseift zu haben, scheint daher auf einem Schreibfehler zu beruhen.

Um die so gewonnene Allylessigsäure in das isomere Lacton zu verwandeln, wurde sie mit dem doppelten Volumen verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4: 1 Vol. H_2O) versetzt und gelinde unter Schütteln auf dem Drahtnetz erwärmt. Dabei tritt plötzlich Rothfärbung der Flüssigkeit ein, die vorher als Oel oben schwimmende Säure ist gelöst : die Umwandlung in das Lacton ist vollzogen. Man verdünnt die Lösung mit Wasser, versetzt mit kohlensaurem Natrium bis zur alkalischen Reaction und gewinnt das Lacton durch wiederholtes Ausziehen mit Aether. Aus der zurückbleibenden Flüssigkeit wurde nach dem Ansäuern die unveränderte Allylessigsäure mit Wasserdämpfen abdestilliert, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte. Der Flüssigkeit konnte dann noch mit Aether eine harzige Säure entzogen werden [2]. Diese wurde nach dem Trocknen im Exsiccator direkt, das Lacton als oxyvaleriansaures Baryum, die Allylessigsäure als Ca-Salz der Wägung unterzogen. Es ergab sich so, dass aus 100 Th. Allylessigsäure entstanden waren :

73,3	Th.	Valerolacton
7,5	»	unveränd. Allylessigsäure
15,7	»	mit H_2O- Dämpfen nicht flücht. Säure
3,2	»	Verlust.
100,0	»	

[1] Messerschmidt, Dissertation.

[2] Die Bildung der mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Säure liess hoffen, dass es gelingen würde, ein Einwirkungsprodukt von Schwefelsäure auf das Valerolacton zu erhalten. Allein bei allen Versuchen, die mit Schwefelsäure von verschiedenster Concentration gemacht wurden, erhielt ich, wenn nicht vollständige Verharzung eingetreten war, das Lacton unverändert zurück.

I.

Einwirkung von Ammoniak auf das Valerolacton.

A. Darstellung der Ammoniakverbindung.

Wie schon oben erwähnt wurde, hat Rühlmann[1], als er Ammoniak auf das Valerolacton einwirken liess, keine analysenreine Körper erhalten. Seine nicht genügend exakt angestellten Versuche haben ihn dann zu theoretischen Speculationen verleitet, die sich bei näherer Untersuchung als haltlos erwiesen.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Fittig nahm gleichzeitig mit mir Herr Morris das Studium dieser Reaction beim Phenylbutyrolacton wieder auf. Ueber die von Morris gewonnenen Resultate wurde bereits berichtet[2]. Beim Valerolacton nun verlief die Reaction in analoger Weise, nur stellten sich der Untersuchung erheblichere Schwierigkeiten entgegen, da das Reactionsprodukt unangenehmere Eigenschaften besass.

Es erschien zunächst wahrscheinlich, dass Ammoniak bei Gegenwart von Wasser auf das Lacton ähnlich einwirken würde, wie Alkali, dass also γ-oxyvaleriansaures

[1] Rühlmann, Dissertation, Strassburg 1883.

[2] Berichte 17, 201.

Ammonium gebildet würde. Aus diesem Grunde wurde anfangs alles Wasser sorgfältig fern gehalten. Eine Lösung des Lactons in absolutem Alkohol wurde bei 0° mit trockenem Ammoniakgas gesättigt und alsdann im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 100° erwärmt. Das Produkt wurde im Vacuum über Schwefelsäure von Alkohol und Ammoniak befreit. Ich erhielt eine weisse krystallinische Masse, die so ausserordentlich hygroskopisch war, dass eine Probe an feuchter Luft fast momentan zerfloss. Das Produkt ist in Aether fast unlöslich. In der Meinung, dass geringe Mengen von Lacton die Zerfliesslichkeit bedingten, wurde es mit reinem Aether wiederholt geschüttelt. Nach dem Abgiessen des Aethers und Verdunsten der letzten Reste desselben, war die Masse nicht mehr so sehr hygroskopisch; immerhin mussten bei der jetzt ausgeführten Analyse die Wägungen der Substanz in einem wohl verschlossenen Röhrchen vorgenommen werden. Die Analyse erwies, dass der Körper die Zusammensetzung «Lacton + NH_3» besitzt:

I. 0,2325 grm Subst. gaben 0,4390 grm CO_2 und 0,1995 grm H_2O.
II. 0,2830 grm Subst. gaben 31,8 cbcm feuchten N bei 17° und 760 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden	
$C_5 H_{11} O_2 N$:	I.	II.
C: 51,27 %	51,49 %	—
H: 9,40 »	9,53 »	—
N: 11,96 »	—	12,10 %

Um zu untersuchen, ob das Erwärmen zur Bildung dieses Körpers erforderlich ist, wurde eine alkoholische und eine ätherische Lösung des Lactons, wieder unter sorgfältigem Ausschluss von Wasser, mit trockenem Ammoniakgas behandelt. Aber wie in der ätherischen Lösung keine Abscheidung der Ammoniak-Verbindung erfolgte, so hinterliess auch die alkoholische beim Verdunsten des

Alkohols und Ammoniaks über Schwefelsäure nur unverändertes Lacton.

In der Absicht, das γ-oxyvaleriansaure Ammonium zur Vergleichung darzustellen, wurde jetzt Valerolacton in der Kälte in wässriger Ammoniakflüssigkeit gelöst, und die Masse durch längeres Stehen im Vacuum über Schwefelsäure zum Erstarren gebracht. Der so erhaltene Körper erwies sich in allen seinen Eigenschaften als identisch mit dem oben bei Ausschluss von Wasser erhaltenen, während er sich durchaus verschieden von dem weiter unten beschriebenen Ammoniumsalz zeigte. Während also in alkoholischer und ätherischer Lösung Lacton und Ammoniak in der Kälte nicht aufeinander wirken, geht in wässriger Lösung diese Vereinigung glatt vor sich. Es bleibt augenblicklich unentschieden, welche Rolle dem Wasser bei dieser Reaction zukommt[1].

B. Verhalten der Ammoniak-Verbindung.

In Wasser und Alkohol ist die Ammoniak-Verbindung mit der grössten Leichtigkeit, in Chloroform und Aether dagegen schwer löslich. Um sie in besser ausgebildeten Krystallen zu erhalten, wurde sie in wenigen Tropfen Alkohol gelöst und nun mit absolutem Aether bis zur schwachen Trübung versetzt; sie scheidet sich dann in dünnen Krystallblättchen aus.

Der Schmelzpunkt liegt bei 56°.

Beim Erwärmen auf ca. 160° findet glatt NH_3 Abspaltung statt. Die Zerlegung ist bei ca. 180° vollendet;

[1] Die dem Ammoniak-Körper analoge Anilin-Verbindung konnte nicht erhalten werden. Es fand weder beim Erhitzen auf 200° in alkoholischer Lösung, noch beim längeren Kochen mit Wasser am Rückflusskühler eine Einwirkung des Anilins statt.

es bleibt ein schwach gelblich gefärbtes Oel zurück, das sich durch Siedepunkt (constant bei 205°) und Geruch als Valerolacton kennzeichnete.

Beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung zersetzt sich der Körper zum geringen Theil in Ammoniak und Lacton.

Mit Natronlauge versetzt findet erst nach einigen Minuten eine Ammoniak-Abspaltung und gleichzeitige Bildung von oxyvaleriansaurem Natrium statt.

Mit Salzsäure tritt ebenso Zerfall in Lacton und Salmiak ein. Letzterer schied sich auf Zusatz von Alkohol aus. Um festzustellen, ob diese Zersetzung sofort stattfindet, wurde eine Probe des Körpers in Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Platinchloridlösung versetzt. Wurde jetzt conc. Salzsäure zugefügt, so fand sofort die Abscheidung von Platinsalmiak statt, bei Anwendung verdünnter Salzsäure aber erfolgte die Bildung des Niederschlags erst nach längerem Stehen.

Die Ammoniak-Verbindung lieferte selbst in ganz concentrierter Lösung mit essigsaurem Kupfer keine Fällung.

C. γ-Oxyvaleriansaures Ammonium.

Um die beschriebene Ammoniak-Verbindung des Valerolactons mit dem γ-oxyvaleriansauren Ammonium zu vergleichen, wurde das betreffende Salz auf folgende Weise dargestellt: Aus einer Lösung von oxyvaleriansaurem Baryum, welche durch Kochen des Lactons mit Barythydrat und Ausfällen des überschüssigen Baryums durch Kohlensäure hergestellt war, wurde vorsichtig und genau mit neutralem schwefelsauren Ammonium das Baryum ausgefällt. Da Proben des Filtrats weder

mit Chlorbaryum noch mit schwefelsaurem Natrium einen Niederschlag gaben, so war zu erwarten, dass sich reines γ-oxyvaleriansaures Ammonium in der Lösung befinde. Dieselbe wurde daher in das Vacuum über Schwefelsäure gebracht. Nach dem Verdunsten der grössten Menge Wasser krystallisierte das Ammoniumsalz in kleinen sternförmig gruppierten Aggregaten aus. Die Zusammensetzung, sowie die Reinheit des Salzes wurde durch eine Analyse erwiesen :

I. 0,2710 grm Subst. gaben 0,4370 grm CO_2 und 0,2330 grm H_2O.
II. 0,2055 grm Subst. gaben 18,7 ccm feuchten N bei 16°,8 und 748 mm Druck.

Berechnet für $C_5 H_{13} O_3 N$		Gefunden I.	II.
C :	44,03	43,99 %	—
H :	9,63	9,55 %	—
N :	10,37	—	10,39 %

Dies so erhaltene Ammoniumsalz ist in allen seinen Eigenschaften wohl unterschieden von der Ammoniak-Verbindung des Lactons. Es ist, wenn auch leicht, so doch weit schwerer in Wasser löslich als die in jedem Verhältnis damit mischbare Ammoniak-Verbindung; es zeigt nicht jene ausserordentliche Hygroskopie. Beim Erwärmen auf 115° tritt ohne vorheriges Schmelzen Zersetzung in NH_3, H_2O und in durch Siedepunkt identificiertes Lacton ein.

Mit Natronlauge tritt im Gegensatz zur Ammoniak-Verbindung momentan NH_3 = Entwicklung auf, und ebenso scheidet sich nach vorangegangenem Zusatz von einigen Tropfen Platinchloridlösung mit verdünnter Salzsäure augenblicklich Platinsalmiak ab.

Beim Eindampfen der wässrigen Lösung, sowie beim längeren Stehen des Salzes im Exsiccator, findet nach

Analogie der meisten organischen Ammoniumsalze theilweise Dissociation statt.

Ein direkter Uebergang zur Ammoniak-Verbindung konnte nicht aufgefunden werden.

D. Theoretische Betrachtung.

Während dem als Ammoniumsalz beschriebenen Körper unbedingt die Formel

$$CH_2 - CHOH - CH_2 - CH_2 - COONH_4$$

gegeben werden mus, bleibt es nach den erwähnten Reactionen der Ammoniak-Verbindung des Lactons zweifelhaft, welche von folgenden beiden Formeln derselben zukommt:

$$\begin{array}{l} CH_3 - CH - CH_2 - CH_2 \\ \qquad\quad | \qquad\quad\ | \\ \qquad\ NH_2 \qquad COOH \end{array} \qquad \text{oder} \qquad \begin{array}{l} CH_3 - CH - CH_2\ CH_2 \\ \qquad\quad | \qquad\quad\ | \\ \qquad\ OH \qquad CONH_2 \end{array}$$

Wie indessen schon Fittig[1] bei der analogen Verbindung des Phenylbutyrolactons andeutete, ist es wahrscheinlicher, dass der Körper als Amidosäure aufzufassen ist. Es spricht hierfür die augenscheinliche anfängliche Bildung eines salzsauren Salzes bei Zusatz von verdünnter Salzsäure; beim Phenylbutyrolacton konnte dies Salz sogar isoliert werden.

Es wäre alsdann in dem Ammoniak ein Agens gefunden, durch welches die Lactone unter Regenerierung der Carboxylgruppe in γ-Amidosäuren übergeführt werden können, und diese γ-Amidosäuren ihrerseits würden sich ähnlich wie die γ-halogen- oder hydroxylsubstituierten Säuren dadurch auszeichnen, dass sie die grösste Neigung besitzen, in die beständigen Lactone überzugehen.

[1] Berichte 17, 203.

II.

Einwirkung von Natriumæthylat auf das Valerolacton.

Als Bredt das Verhalten der Lactone gegen Natrium resp. Natriumæthylat studierte, ging er von der Ansicht aus, dass ein H-Atom des Lactons durch Na ersetzt würde, und liess daher auf das Produkt Iodæthyl einwirken, um so zu dem homologen Lacton zu gelangen. Wie sich indessen bei näherer Untersuchung herausstellte, findet eine viel compliciertere Reaction statt, und daher konnten auch wir, als der Versuch den Bredt'schen Angaben gemäss angestellt wurde, keine einheitliche Verbindungen erhalten.

Die Einwirkung von metallischem Natrium auf Valerolacton lieferte kein günstiges Resultat. Zwar findet beim längerem Erwärmen des Lactons mit kleinen Stücken Natrium in Benzollösung eine Reaction statt, da aber ein grosser Theil des Materials verharzt, so konnte kein reiner Körper isoliert werden.

Es wurde daher zur Untersuchung der Einwirkung von Natriumæthylat übergegangen. Wie schon aus der kurzen Notiz in den Berliner Berichten[1] hervorgeht,

[1] Berichte 17, 3012.

zeigt diese Reaction eine gewisse Aehnlichkeit mit der Einwirkung von Natrium auf Essigäther.

Nachdem Natriumæthylat und Valerolacton (1 Mol. Lacton: 1 Mol. C_2H_5ONa) in alkoholischer Lösung eine Zeit lang auf dem Wasserbad erwärmt waren, wurde der Alkohol abdestilliert, die Masse mit Wasser versetzt und angesäuert. Bei der darauf folgenden Destillation gieng unter Kohlensäure-Entwicklung mit den Wasserdämpfen ein leicht-flüchtiges neutrales Oel über, dessen Analyse und Dampfdichte die Zusammensetzung

$$C_9\ H_{16}\ O_2 = 2 \text{ Valerolacton} - CO_2$$

erwiesen. — Es gelang später, die bei dieser Reaction intermediär sich bildenden Körper zu isolieren. Wir erhielten so der Reihe nach folgende Verbindungen, von denen nur die erste bisher nicht im reinen Zustande dargestellt werden konnte:

1) Natriumverbindung;
2) durch Condensation aus 2 Molekülen Valerolacton gebildeter neutraler Körper: sogenanntes «condensiertes Lacton»;
3) durch Wasser-Aufnahme aus diesem entstehende Säure: sogenannte: «Divalonsäure»;
4) das erwähnte neutrale Oel, dem ich vorläufig den Namen «Nonyloxeton» beilege.

A. Darstellung der aus Valerolacton mit Natriumæthylat gebildeten Körper.

2,5 grm metallisches Natrium (theoret. 2,3 grm) wurden in 25 grm wasserfreien Alkohol gelöst. Alsdann werden 10 grm Valerolacton hinzugegeben. Unter gelinder Erwärmung tritt dabei Gelbfärbung der Masse ein.

Nachdem dieselbe jetzt ca. 12 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erwärmt ist, wird der überschüssige Alkohol aus einem Kochsalzbade abdestilliert. Die entstandene Na-Verbindung bleibt als gelbrothe, fluorescierende, gallertartige Masse zurück. Das Produkt wird in der Kälte in wenig Wasser gelöst und alsdann unter guter Kühlung mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Dabei fällt ein bräunlich gefärbtes schweres Oel aus, das in Aether aufgenommen und von der Flüssigkeit abgehoben wird. Durch circa 3maliges Ausschütteln mit Aether wird der wässrigen Lösung der Rest des gebildeten Körpers entzogen. Von dem Aether durch freiwilliges Verdunsten befreit, wird das Produkt zur Entfernung geringer Verunreinigungen, die aus kleinen Quantitäten von Säure und etwas unverändertem Valerolacton bestehen, mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, in Aether aufgenommen und nun bis zum constanten Gewicht in das Vacuum über Schwefelsäure gebracht. Das so erhaltene Oel erwies sich in seinen Eigenschaften als ein Lacton und möge, da es nach der Analyse aus 2 Molekülen Valerolacton unter Abspaltung von H_2O gebildet ist, in Ermanglung einer besseren Benennung als «condensiertes Lacton» bezeichnet werden.

Zur Darstellung der Säure wird dies condensierte Lacton in einem Kolben unter fortwährendem Schütteln mit überschüssiger Natronlauge bis zur vollständigen Lösung auf ca. 80-90° erwärmt. Es bildet sich dabei in kleiner Menge der schon oben als Nonyloxeton bezeichnete Körper. Letzterer wird durch Aether der alkalischen Lösung entzogen. Unter gutem Kühlen wird diese dann mit Salzsäure angesäuert. Es fällt ein anfangs öliger bald krystallinisch erstarrender Körper aus, der durch Umkrystallisieren aus Aether in rein weissen Krystallen

erhalten wird und sich als eine Säure von der Zusammensetzung = 2 Valerolacton erweist.

Wird diese Säure, der wir vorläufig den Namen Divalonsäure beilegen, mit Wasser oder besser mit verdünnten Mineralsäuern erwärmt, so spaltet sie glatt Kohlendioxyd ab und geht in das mehrfach erwähnte Nonyloxeton über, das sich als farbloses, stark Licht brechendes Liquidum auf der wässrigen Flüssigkeit absondert. Man hebt die obere Schicht ab und gewinnt den in der Flüssigkeit gelösten Theil durch wiederholte Destillation mit Wasserdämpfen und jedesmaliges Abheben. Nach dem Trocknen mit kohlensaurem Kalium geht es bei der Destillation ganz constant bei 169°,5 (corr.) über. Die Analyse und Dampfdichte erweist die Formel = 2 Valerolacton — CO_2.

Wenn man genau nach dem oben beschriebenen Verfahren arbeitet, so erhält man von jedem Körper gute Ausbeute, so dass 10 grm Valerolacton ca. 5 grm Nonyloxeton liefern (theoretisch 7,5 grm).

Es möge jetzt eine nähere Beschreibung der einzelnen Verbindungen in ihrer genetischen Reihenfolge gegeben werden.

B. Beschreibung der aus Valerolacton und Natriumæthylat gebildeten Körper.

1. Natriumverbindung.

Nach dem angegebenen Verfahren erhält man die Natriumverbindung als eine zähe, gallertartige Masse. Da die Verbindung im Vacuum nicht von dem anhaftenden Alkohol getrennt werden konnte, versuchte ich sie mit Aether von Alkohol und etwa vorhandenem Lacton zu befreien. Aber selbst wenn viel wasserfreier

Aether zugesetzt wurde, bildete die als weisse amorphe Masse gefällte Natriumverbindung eine Emulsion mit der Flüssigkeit. Auch der Versuch, sie abzupressen und zu krystallisieren, misslang. Es musste daher von einer Analyse abgesehen werden.

Um zu untersuchen, ob das Erwärmen zum Eintritt der vorliegenden Reaction erforderlich sei, wurde das Valerolacton in der Kälte zum Natriumæthylat hinzu gefügt. Nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur schied sich eine Natriumverbindung theilweise als weisses Pulver ab. Die Masse konnte im Vacuum zur Trockne gebracht und dann mit Aether extrahiert werden. Die so gewonnene Natriumverbindung stellte ein weisses amorphes Pulver dar, welches nach dem Lösen in Wasser und Ansäuern nur eine kleine Menge des condensierten Lactons lieferte, während der grösste Theil des Valerolactons unverändert wieder gewonnen wurde. Da auch diese Natriumverbindung nicht krystallisiert erhalten werden konnte, musste auf eine weitere Reinigung verzichtet werden. — Die in analoger Weise von Herrn Morris dargestellte Verbindung des Phenylbutyrolactons konnte krystallisiert werden und zeigte der Na-Bestimmung zufolge die Zusammensetzung «Lacton + Natriumæthylat.» — Zwei Na-Bestimmungen meiner Substanz lieferten folgende Zahlen:

I. 0,3144 grm Subst. gaben 0,1229 grm Na_2SO_4
II. 0,3072 » » » 0,1209 » Na_2SO_4

Berechnet für	Gefunden	
$C_7H_{13}O_3Na$ = Valerolacton + C_2H_5ONa	I.	II.
Na: 13,67 %	12,81	12,74 %

Dass die Werthe zu niedrig gefunden wurden, findet eine Erklärung, wenn man annimmt, dass in

der beim Erwärmen gebildeten Natriumverbindung ein H-Atom im condensierten Lacton durch Na ersetzt ist, und dass dieser Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise gebildet wird. Für eine solche Verbindung: $C_{10}\,H_{13}\,O_3\,Na$ verlangt die Theorie einen Na-Gehalt von 11,27 %.

Wird die durch Erwärmen des Valerolactons mit Natriumæthylat und Abdestillieren des überschüssigen Alkohols erhaltene Natriumverbindung einige Zeit mit Wasser gekocht, so erleidet sie eine Veränderung. Beim Ansäuern mit Salzsäure in der Kälte findet alsdann nicht mehr die Abscheidung des condensierten Lactons statt, sondern es bildet sich direkt unter CO_2-Entwicklung das Nonyloxeton. Da dieses selbst mit concentrierter Natronlauge, wie unten gezeigt wird, durchaus nicht reagiert, bleibt es fraglich, ob der so gebildete Körper eine Natriumverbindung des Nonyloxetons ist, oder ob beim Ansäuern zuerst ein Körper entsteht, der sofort in der Kälte unter CO_2-Abspaltung in das Nonyloxeton übergeht.

2. Condensiertes Lacton.

Das nach dem Schütteln mit Natronlauge im Vacuum bis zum constanten Gewicht — es waren dazu ca. 8 Tage erforderlich — getrocknete condensierte Lacton stellte ein schwach gelblich gefärbtes sehr zähflüssiges Oel dar. In diesem Zustand wurde der Körper analysiert:

0,2388 grm Subst. gaben 0,5744 grm CO_2 und 0,1672 grm H_2O

Berechnet für $C_{10}\,H_{14}\,O_3$	Gefunden
C: 65,93 %	65,60 %
H: 7,69 %	7,78 %

Nach längerem Stehen im Exsiccator war das Oel zu einer festen wachsartigen Masse erstarrt. Leider ge-

lang es auf keine Weise den Körper zur Krystallisation zu bringen. Er zerfloss mit Wasser sofort, und war in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln (C_2H_5OH, $CHCl_3$, CS_2, C_6H_6, etc.) fast in jedem Verhältnis löslich; auch aus Ligroin, in welchem er weniger löslich war, konnte er nicht wieder in fester Form abgeschieden werden. Es wurde daher eine Schmelzpunktsbestimmung des nur zwischen Fliesspapier abgepressten Körpers vorgenommen. Derselbe schmolz in diesem Zustand unter vorherigem Erweichen bei 32°.

Bei einem Versuch den Siedepunkt des condensierten Lactons zu bestimmen, stieg die Temperatur bis über den Siedepunkt des Quecksilbers. Anscheinend war bei der Destillation nur geringe Zersetzung des Körpers eingetreten. Auch bei der Destillation im Vacuum konnte kein constanter Siedepunkt erzielt werden. Die Masse stiess so stark, dass stets Flüssigkeitstheilchen mit übergeschleudert wurden.

Beim Kochen mit Wasser und verdünnten Säuren findet nur geringe Zersetzung des condensierten Lactons unter Bildung kleiner Mengen Nonyloxeton statt. Mit Wasserdämpfen ist das condensierte Lacton sehr schwer flüchtig.

Besonders charakteristisch ist das schon erwähnte Verhalten gegen Alkalien. Beim längeren Erwärmen mit Natronlauge löst es sich klar auf. Aus der Lösung fällt Salzsäure aus, die durch Wasser-Aufnahme aus dem condensierten Lacton gebildete

3. Divalonsäure.

Beim Ansäuern der alkalischen Lösung scheidet sich die Divalonsäure zunächst ölförmig ab, erstarrt jedoch sehr bald krystallinisch. Man filtriert ab und zieht den

Rest des in der Flüssigkeit gelösten Körpers mit Aether aus. Durch Umkrystallisieren aus Aether oder Aether-Alkohol wird die Säure in gut ausgebildeten sechsseitigen Täfelchen von rein weisser Farbe erhalten. Die Analyse ergiebt, dass sie aus dem condensierten Lacton durch Wasser-Aufnahme entstanden und demgemäss mit dem Valerolacton polymer ist.

I. 0,2115 grm Subst. gaben 0,4645 grm CO_2 und 0,1541 grm H_2O
II. 0,1937 grm Subst. gaben 0,4267 grm CO_2 und 0,1427 grm H_2O

Berechnet für	Gefunden	
$C_{10}\,H_{16}\,O_4$	I.	II.
C: 60,00	59,89	60,07
H: 8,00	8,09	8,18

Die Divalonsäure schmilzt unter Zersetzung bei 130°. Dabei entweicht, wie ich durch einen Versuch mit ca. 1 grm Säure nachwies, Kohlendioxyd, und das zurückbleibende, schwach gelblich gefärbte Oel, zeigte den Siedepunkt und die Eigenschaften des Nonyloxetons.

In kaltem Wasser, Aether, Chloroform ist die Säure sehr schwer, in Alkohol leicht löslich. In kohlensaurem Alkali löst sie sich in der Kälte unter CO_2-Entwicklung und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder unverändert abgeschieden. Beim Erwärmen mit Wasser oder noch leichter mit verdünnten Säuren spaltet sie glatt Kohlensäure ab und geht in das Nonyloxeton über. Die gleiche Zersetzung erleidet die Divalonsäure auch, wenn man sie in nicht ganz reinem Zustande an der Luft oder im Exsiccator stehen lässt, während sie vollständig gereinigt durchaus beständig zu sein scheint.

Ein Uebergang in das condensierte Lacton konnte bei der Leichtigkeit, mit welcher die Divalonsäure CO_2 abgiebt, nicht aufgefunden werden.

Natriumamalgam wirkt in alkalischer Lösung auf die Säure anscheinend nicht ein.

Da das Nonyloxeton ein neutraler Körper ist und durch Abspaltung von einem Molekül CO_2 aus der Divalonsäure entsteht, war zu vermuthen, dass diese sich als einbasisch erweisen würde. Die Analyse des Ag-, Ba- und Ca-Salzes bestätigte die Annahme.

Silbersalz. Die Säure wurde mit wenig Wasser übergossen und dann bis zur Lösung tropfenweise mit verdünntem wässrigen Ammoniak versetzt. Aus dieser Lösung fällt salpetersaures Silber einen weissen voluminösen Niederschlag, der abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Beim Umkrystallisieren aus heissem Wasser schied sich das Silbersalz in rosettenförmig gruppierten Tafeln aus, war aber stets in Folge geringer Zersetzung dunkel gefärbt. Es wurde daher das nur mit Wasser gewaschene und im Exsiccator und bei 50° getrocknete Salz analysiert:

I. 0,2429 grm Subst. gaben 0,0857 grm Ag
II. 0,2855 grm Subst. gaben 0,1008 grm Ag, 0,4098 grm CO_2 und 0,1196 grm H_2O.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{10} H_{15} O_4 Ag$	I.	II.
C: 39,09	—	38,74
H: 4,87	—	4,63
Ag: 35,18	35,24	35,30

Baryumsalz. Da die Divalonsäure in Wasser nur sehr wenig löslich ist, reagierte sie nur äusserst langsam mit kohlensaurem Baryum. Sie wurde daher mit Barythydrat bis zur vollständigen Lösung versetzt. Nachdem der überschüssige Baryt durch Einleiten von CO_2 ausgefällt war, wurde die Flüssigkeit kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Alsdann wurde filtriert und die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht.

Das Eindampfen der wässrigen Lösung erwies sich als unthunlich, weil das Salz bei dieser Operation theilweise in Nonyloxeton und kohlensaures Baryum zerfällt. Das im Vacuum als amorphe Masse zurückbleibende Ba-Salz wurde in kaltem absoluten Alkohol gelöst, filtriert und wiederum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Es blieb als amorpher, glasartiger Ueberzug im Schälchen zurück. Fein gepulvert nahm es nach 3 tägigem Trocknen bei 100° nicht mehr an Gewicht ab und wurde so analysiert:

0,1612 grm Subst. gaben 0,0694 Ba SO_4

Berechnet für	Gefunden
$(C_{10}\ H_{15}\ O_4)_2\ Ba$	
Ba: 25,60 %	25,55 %

Das Calciumsalz wurde wie das Baryumsalz aus der Säure mit Kalkmilch dargestellt. Es ist sowohl in Wasser wie in Alkohol weit schwerer löslich als das Baryumsalz. Das beim Verdunsten der wässrigen Lösung zurückbleibende Salz wurde daher unter Erwärmen in ca. 70 % Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und im Vacuum zur Trockne gebracht. Das so gewonnene Salz stellte eine amorphe, weisse Masse dar. Es wurde bei 100° getrocknet und analysiert:

0,2000 grm Subst. gaben 0,0604 Ca SO_4

Berechnet für	Gefunden
$(C_{10}\ H_{15}\ O_4)_2\ Ca$	
Ca: 9,13 %	8,90 %

4. Nonyloxeton.

Das nach dem oben beschriebenen Verfahren dargestellte Nonyloxeton stellt eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit dar, deren angenehm terpentinartiger Geruch etwas an Quitten erinnert. Der Siedepunkt

liegt bei 169,°5 (Hg ganz in Dampf). Die Analyse ergab Zahlen, die für die Formel $C_9H_{16}O_2$ passen :

I. 0,2250 grm Subst. gaben 0,5690 grm CO_2 und 0,2090 grm H_2O.
II. 0,1954 grm Subst. gaben 0,4963 grm CO_2 und 0,1810 grm H_2O.

Berechnet für	Gefunden	
C_9 H_{16} O_2	I.	II.
C: 69,23 %	68,97 %	69,27 %
H: 10,25 »	10,30 »	10,28 »

Durch Dampfdichte-Bestimmung nach der Luftverdrängungsmethode von V. Meyer wurde die Molekulargrösse des Nonyloxetons erwiesen :

I. Paraffinbad von 200°; 0,1621 grm Subst. gaben 25,4 ccm feuchtes Gas bei 25° und 748,5 mm Druck.
II. Paraffinbad von 235°; 0,1252 grm Subst. gaben 23,5 ccm feuchtes Gas bei 24° und 746,5 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden	
C_9 H_{16} O_2	I.	II.
D: = 5,39	= 5,53	= 5,39

Das spezifische Gewicht des Nonyloxetons wurde mittelst Pyknometer bei O° bestimmt :

Gewicht d. H_2O = 0,9922 grm
» d. Subst. = 0,9693 grm
Spec. Gew. = 0,978.

Das Nonyloxeton ist mit Alkohol, Aether, Chloroform etc. in jedem Verhältnis mischbar und löst sich in ca. 18 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Mit wasserfreiem kohlensauren Kali kann es aus dieser Lösung wieder abgeschieden werden. In heissem Wasser ist es schwerer löslich ; schon beim gelinden Erwärmen trübt sich daher die concentrierte wässrige Lösung.

Mit Alkohol- und namentlich mit Wasserdämpfen ist es ausserordentlich leicht flüchtig. Durch Kochen mit

verdünnten Säuren, sowie mit kohlensauren oder selbst concentrierten freien Alkalien wird es nicht verändert.

Mit ammoniakalischer Silberlösung, der ein Tropfen NaOH zugesetzt ist, bildet das Nonyloxeton beim Erwärmen einen Silberspiegel.

In einer concentrierten Lösung von saurem schwefligsauren Natrium löst sich das Nonyloxeton, nach mehrtägigem Stehen unter häufigem Umschütteln, auf. Die Lösung zeigt eine dickflüssige Beschaffenheit. Derselben kann mit Aether keine Spur des Nonyloxetons entzogen werden. Beim Kochen mit kohlensaurem Natrium wird die entstandene Verbindung wieder zersetzt; es destilliert mit den Wasserdämpfen ein Oel über, welches durch Siedepunkt und charakteristischen Geruch als Nonyloxeton erkannt wurde.

Mit salzsaurem Hydroxylamin konnte weder in wässriger noch in verdünnt alkoholischer Lösung, weder in der Kälte noch in der Wärme eine Verbindung erhalten werden. Nach dem Erwärmen in wässriger Lösung mit freiem Hydroxylamin auf dem Wasserbad konnte der Flüssigkeit ein schwer krystallisierender Syrup entzogen werden. Da sich dieser Körper durch seine leichte Löslichkeit von den bisher beschriebenen Isonitroso-Verbindungen so wesentlich verschieden zeigte, wurde bei den unerquicklichen Eigenschaften der Verbindung von einer eingehenderen Untersuchung derselben Abstand genommen.

Eine concentrierte Lösung des Nonyloxetons in Wasser wurde im Ueberschuss mit der von E. Fischer angegebenen Reagensflüssigkeit von Phenylhydrazin (3 Th. salzs. Phenylhydrazin, 2 Th. essigs. Na, 10 Th. H_2O)[1]

[1] E. Fischer, Berichte 17, 572.

versetzt. Nach ca. 3 Minuten fing die Flüssigkeit an, sich zu trüben, und es schied sich allmählich ein gelb gefärbtes Oel ab, das auch bei o° nicht erstarrte. Da eine Reinigung des Einwirkungsproduktes nicht möglich erschien, wurde dasselbe nicht analysiert.

Das Nonyloxeton in wässriger Lösung der Einwirkung von Natriumamalgam ausgesetzt, blieb unverändert. Bei Kochen mit destillierter wässriger Iodwasserstoffsäure trat völlige Verharzung ein.

Durch eine Lösung von übermangansaurem Kalium wird das Nonyloxeton in wässriger Lösung oxydiert, wenn man die Flüssigkeit durch einige Tropfen Natronlauge alkalisch macht. Es entsteht dabei ausser einem gut krystallisierenden Körper, der anscheinend saure Eigenschaften besitzt, noch eine neutrale mit Wasserdämpfen flüchtige Verbindung, die einen auffallend an Valerolacton erinnernden Geruch besitzt. Zur genaueren Untersuchung der so entstehenden Oxydationsprodukte fehlte mir leider das Material.

Mit Brom reagiert das Nonyloxeton äusserst heftig. Wenn man selbst bei einer Temperatur von — 5° zu dem in $CHCl_3$ gelösten Körper eine Brom-Chloroformlösung zutröpfeln lässt, so wird dieselbe ganz regelmässig entfärbt, sobald einmal der erste Tropfen Brom eingewirkt hat. Bis zum Eintritt dieser Reaction waren ca. 20 Minuten vergangen. Die Einwirkung des Broms erfolgte unter gleichzeitiger Entwicklung von Bromwasserstoff. Nach dem Verdunsten des Chloroforms blieb eine schmutzig bräunliche Masse zurück, aus der eine einheitliche Verbindung nicht isoliert werden konnte.

Bessere Resultate erhielt ich bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure. Zu auf o° abgekühlten Nonyloxeton, welches sich in einem mit Glasstopfen gut ver-

schliessbaren Cylinder befand, wurde bei 0° gesättigte, eiskalte wässrige Bromwasserstoffsäure hinzugefügt. Unter geringer Gelbfärbung löst sich zunächst das Nonyloxeton auf. Aus der Flüssigkeit krystallisiert dann bei 0° bald in schönen Krystallen ein Brom-haltiger Körper aus, der in wenig Chloroform gelöst und abgehoben wird. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Chloroforms erstarrt der Körper wieder in langen Krystallnadeln, die durch Liegen auf Fliesspapier und Trocknen im Exsiccator gereinigt werden. Der so erhaltene Körper schmilzt constant bei 42° und löst sich mit der grössten Leichtigkeit in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin etc. Durch kaltes Wasser, in welchem er unlöslich ist, wird er nicht verändert; beim Kochen mit Wasser, sowie mit kohlensauren Alkalien geht er unter Bildung von Bromwasserstoff resp. Brommetall wieder in Nonyloxeton über. Die Analyse erwies, dass der Bromwasserstoff nach folgender Gleichung eingewirkt hatte:

$$C_9 H_{16} O_2 + 2 HBr = C_9 H_{16} Br_2O + H_2O.$$

Analyse:

I. 0,2488 grm Subst. gaben 0,3273 grm CO_3 und 1191 grm H_2O.

II. 0,1869 grm Subst. gaben 0,2345 Ag Br.

Berechnet für	Gefunden	
$C_9 H_{16} OBr_2$	I.	II.
C: 36,00 %	35,88 %	—
H: 5,33 »	5,54 »	—
Br: 53,33 »	—	53,39 %

Mit Acetanhydrid reagiert das Nonyloxeton selbst nicht bei mehrstündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 190°. Als die Masse nachher der Destillation unterworfen wurde, stieg das Thermometer sofort auf 138° — ein Beweis, dass keine Essigsäure gebildet war. Nachdem bis 140° ein Theil der Flüssigkeit übergegangen war, wurde die Temperatur, nach ziemlich schnellem

Steigen auf 170°, wieder constant. Bis 180° gieng schliesslich ein durch Spuren von harzigen Körpern verunreinigtes Nonyloxeton über.

Beim Erhitzen von Nonyloxeton mit Chloracetyl im zugeschmolzenen Rohr auf 100° fand Einwirkung unter Bildung eines schmutzig-braunen Oels statt, aus dem eine reine Verbindung nicht dargestellt werden konnte.

C. Theoretische Betrachtung.

Aus den angeführten Thatsachen geht mit einiger Wahrscheinlichkeit hervor, dass Natriumæthylat auf Valerolacton in der Kälte folgendermassen einwirkt :

$$C_5 H_8 O_2 + C_2 H_5 ONa = CH_3 - \underset{\displaystyle OC_2 H_5}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle COO\,Na}{\underset{|}{CH_2}}$$

und dass diese Verbindung beim Erwärmen so zerlegt wird :

$$2\,C_7 O_3 H_{13} Na = C_{10} H_{13} O_3 Na + 2\,C_2 H_5 OH + Na OH.$$

Aus dieser Natriumverbindung würde dann Salzsäure das condensierte Lacton ausfällen, dessen Beziehungen zu den übrigen Körpern nach den Thatsachen in folgender Weise aufgefasst werden müssen :

Beim Behandeln mit Alkalien geht das condensierte Lacton unter Wasser-Aufnahme in die Divalonsäure über :

$$\underset{\text{Condens. Lacton}}{C_{10} H_{14} O_3} + H_2O = \underset{\text{Divalonsäure}}{C_{10} H_{16} O_4}$$

Diese Säure spaltet mit der grössten Leichtigkeit CO_2 ab :

$$\underset{\text{Divalonsäure}}{C_{10} H_{16} O_4} = \underset{\text{Nonyloxeton}}{C_9 H_{16} O_2} + CO_2$$

Für das Nonyloxeton kann nach den mitgetheilten Versuchen mit Sicherheit eine Constitutionsformel noch

nicht aufgestellt werden. Wir haben in der Verbindung augenscheinlich den Repräsentanten einer neuen Körperklasse, für welche ich, so lange bis ihre Beziehungen zu bekannten Verbindungen genügend aufgeklärt sind, den Namen «Oxetone» vorschlage.

Wie aus den Verbindungen des Nonyloxetons mit Natriumbisulfit und Phenylhydrazin hervorzugehen scheint, ist mindestens das eine O-Atom im Nonyloxeton ketonartig gebunden. Für das zweite O-Atom ist die Bindung als —OH ausgeschlossen, da einerseits das Verhalten gegen Brom das Nonyloxeton als gesättigte Verbindung erscheinen lässt und andererseits ein Essigester mit Acetanhydrid nicht erhalten werden konnte. Da nun bei dem glatten Uebergang der Divalonsäure in das Nonyloxeton eine Umlagerung im Molekül nicht wohl angenommen werden kann, so darf man auch bei der Säure auf Abwesenheit einer Hydroxylgruppe schliessen. Dies wird aber nur verständlich, wenn man annimmt, dass im condensierten Lacton das durch —O— mit der =CO-Gruppe verbundene C-Atom an einem benachbarten C mit 2 Valenzen gebunden ist. In diesem Falle könnte man nach Analogie der Piperoketonsäure[1] voraussetzen, dass die anfangs gebildete ungesättigte Oxysäure durch Umlagerung in die gesättigte Ketonsäure übergeht.

Es bleibt so einstweilen unentschieden, ob das zweite O-Atom im Nonyloxeton ähnlich dem O-Atom im Aethylenoxyd etc. zwischen 2 C-Atomen steht, oder ob es gleichfalls als =CO gebunden vorhanden ist.

Unter diesen Umständen sehen wir vorläufig davon ab, die interessante Reaction durch unbewiesene Constitutionsformeln zu verdunkeln.

[1] Weinstein, Dissertation.

CURRICULUM VITÆ.

Als Sohn des Stadtdirektors Hermann Rasch wurde ich, Georg Friedrich Victor Hermann Rasch, am 29. Oktober 1860 zu Hannover geboren. Nach Absolvierung der Gymnasial-Vorklassen trat ich zu Ostern 1870 in das Gymnasium «Lyceum II» zu Hannover ein. Ostern 1879 mit dem Zeugnis der Reife entlassen, bezog ich die Universität Strassburg, der ich 3 Semester als Studierender der Chemie angehörte. Nachdem ich dann 1 Jahr in München studiert hatte, genügte ich in Hannover der Militärpflicht und kehrte darauf zur Beendigung meines Studiums nach Strassburg zurück, wo ich vom Winter-Semester 1882/83 bis Winter-Semester 1884/85 immatriculiert war.

Während meiner Studienzeit genoss ich den Unterricht der Herren Professoren Dr. Dr. Bæyer, de Bary, E. Fischer, Fittig, Götte, Groth, Kohlrausch, Kundt, Rose, O. Schmidt, Zittel. Meinen hochverehrten Lehrern spreche ich den aufrichtigsten Dank aus.

Druck von J. H. Ed. Heitz
(Heitz und Mündel Nachfolger).